

Potentiels d'Interaction La^{3+} - OH_2 pour la Dynamique Moléculaire de La^{3+} en Solution Aqueuse avec Polarisation Explicite

Magali DUVAIL

Laboratoire d'Analyses et de Modélisation
pour la Biologie et l'Environnement

UMR 8587 (CEA - CNRS)

Université d'Evry Val d'Essone

Présentation

Contexte :

- Gestion des déchets radioactifs (actinides au degré d'oxydation +III et +IV) et toxicologie
- Analogie entre Ln^{3+} (La^{3+}) et An^{3+} (Pu^{3+} , Am^{3+} et Cm^{3+})

Objectifs :

- Définir les potentiels d'interaction La-O
- Modéliser le comportement de La^{3+} en solution aqueuse

Plan

- 1 Méthode
 - Potentiels modèles
 - Paramétrisation
 - Dynamique moléculaire
- 2 Résultats
 - Modèles
 - Effet de la polarisation
 - Validation du potentiel choisi
- 3 Propriétés d'hydratation
 - Propriétés structurales
 - Propriétés dynamiques
- 4 Conclusions et Perspectives

Plan

- 1 Méthode
 - Potentiels modèles
 - Paramétrisation
 - Dynamique moléculaire
- 2 Résultats
 - Modèles
 - Effet de la polarisation
 - Validation du potentiel choisi
- 3 Propriétés d'hydratation
 - Propriétés structurales
 - Propriétés dynamiques
- 4 Conclusions et Perspectives

Plan

- 1 Méthode
 - Potentiels modèles
 - Paramétrisation
 - Dynamique moléculaire
- 2 Résultats
 - Modèles
 - Effet de la polarisation
 - Validation du potentiel choisi
- 3 Propriétés d'hydratation
 - Propriétés structurales
 - Propriétés dynamiques
- 4 Conclusions et Perspectives

Plan

- 1 Méthode
 - Potentiels modèles
 - Paramétrisation
 - Dynamique moléculaire
- 2 Résultats
 - Modèles
 - Effet de la polarisation
 - Validation du potentiel choisi
- 3 Propriétés d'hydratation
 - Propriétés structurales
 - Propriétés dynamiques
- 4 Conclusions et Perspectives

- 1 Méthode
 - Potentiels modèles
 - Paramétrisation
 - Dynamique moléculaire
- 2 Résultats
 - Modèles
 - Effet de la polarisation
 - Validation du potentiel choisi
- 3 Propriétés d'hydratation
 - Propriétés structurales
 - Propriétés dynamiques
- 4 Conclusions et Perspectives

Potentiels modèles

- Potentiels d'interaction La-O

- Potentiel Exponentiel

$$V_{ij}^{Exp}(r_{ij}) = A_{ij}^{Exp} \exp\left(-B_{ij}^{Exp} r_{ij}\right) \quad (1)$$

- Potentiel de Buckingham

$$V_{ij}^{Buck}(r_{ij}) = A_{ij}^{Buck} \exp\left(-B_{ij}^{Buck} r_{ij}\right) - \frac{C_{6,ij}^{Buck}}{r_{ij}^6} \quad (2)$$

- Potentiel de Tosi-Fumi

$$V_{ij}^{TF}(r_{ij}) = A_{ij}^{TF} \exp\left(-B_{ij}^{TF} r_{ij}\right) - \frac{C_{6,ij}^{TF}}{r_{ij}^6} - \frac{C_{8,ij}^{TF}}{r_{ij}^8} - \frac{C_{10,ij}^{TF}}{r_{ij}^{10}} \quad (3)$$

- Potentiel de Kitaygorodsky

$$V_{int}^{Kit} = \sum_i \sum_j k_i \cdot k_j \left(G_{ij} C \exp(-\gamma z) - \left(\frac{C_6}{z^6} + \frac{C_8}{z^8} + \frac{C_{10}}{z^{10}} \right) + G_{ij} C^{de} \exp(-\gamma^{de} z) \right) \quad (4)$$

Potentiels modèles

- Potentiels paramétrés à partir de calculs *ab initio* :
 - Exponentiel, Buckingham-6 et Tosi-Fumi

$$V_{ij}^{Exp}(r_{ij}) = A_{ij}^{Exp} \exp(-B_{ij}^{Exp} r_{ij})$$

$$V_{ij}^{Buck}(r_{ij}) = A_{ij}^{Buck} \exp(-B_{ij}^{Buck} r_{ij}) - \frac{C_{6,ij}^{Buck}}{r_{ij}^6}$$

$$V_{ij}^{TF}(r_{ij}) = A_{ij}^{TF} \exp(-B_{ij}^{TF} r_{ij}) - \frac{C_{6,ij}^{TF}}{r_{ij}^6} - \frac{C_{8,ij}^{TF}}{r_{ij}^8} - \frac{C_{10,ij}^{TF}}{r_{ij}^{10}}$$

- Potentiel de Kitaygorodsky utilisé par Anne-Laure Thomas Derepas

Systemes étudiés

Détermination des paramètres à partir de calculs *ab initio*
(Gaussian98) au niveau MP2 :

- bases : LanL2MB sur La^{3+} et 6-31G* sur O et H

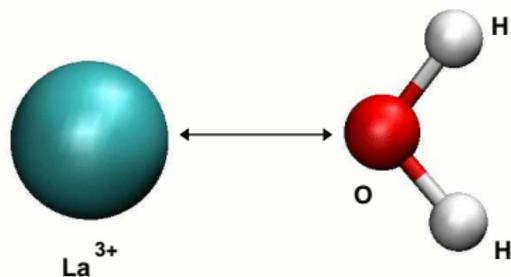


FIG.: $\text{La}^{3+}\text{-OH}_2$ (dans le vide)

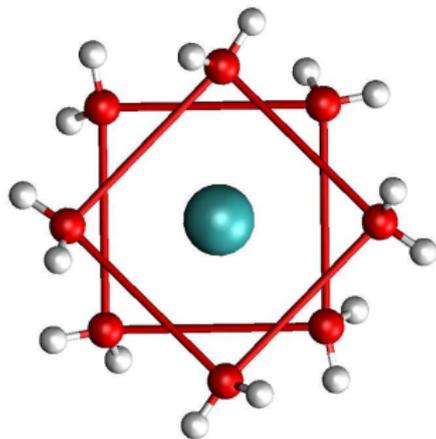


FIG.: $\text{La}^{3+}\text{-(OH}_2)_8$ (dans le vide)

Paramètres

- Potentiels paramétrés à partir de calculs *ab initio* :

$$V_{ij}^{Exp}(r_{ij}) = A_{ij}^{Exp} \exp(-B_{ij}^{Exp} r_{ij})$$

$$V_{ij}^{Buck}(r_{ij}) = A_{ij}^{Buck} \exp(-B_{ij}^{Buck} r_{ij}) - \frac{C_{6,ij}^{Buck}}{r_{ij}^6}$$

$$V_{ij}^{TF}(r_{ij}) = A_{ij}^{TF} \exp(-B_{ij}^{TF} r_{ij}) - \frac{C_{6,ij}^{TF}}{r_{ij}^6} - \frac{C_{8,ij}^{TF}}{r_{ij}^8} - \frac{C_{10,ij}^{TF}}{r_{ij}^{10}}$$

– Termes répulsifs

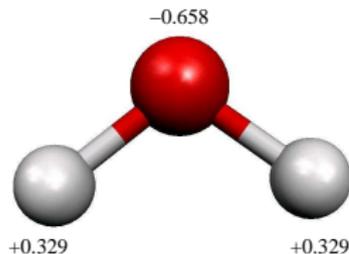
– Termes attractifs

Dynamique moléculaire

Programme de Dynamique Moléculaire Classique^a

Système modélisé :

- La^{3+} + 216 molécules H_2O
 - La^{3+} : cation dur
 - H_2O : modèle TIP3P/P (modèle d'eau polarisable)



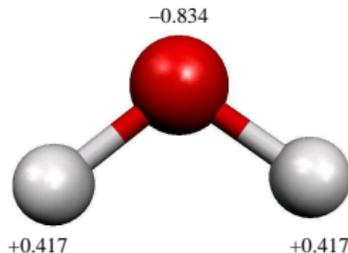
^aM. Souaille *et al.* MDVRY; *Molecular Dynamics Program Developed at the University of Evry* (2006)

Dynamique moléculaire

Programme de Dynamique Moléculaire Classique^a

Système modélisé :

- La^{3+} + 216 molécules H_2O
 - La^{3+} : cation dur
 - H_2O : modèle TIP3P (modèle d'eau non polarisable)



^aM. Souaille *et al.* MDVRY; *Molecular Dynamics Program Developed at the University of Evry* (2006)

Dynamique moléculaire

Programme de Dynamique Moléculaire Classique^a

Système modélisé :

- La^{3+} + 216 molécules H_2O
 - La^{3+} : cation dur
 - H_2O : modèle TIP3P/P et TIP3P
- ensemble microcanonique NVE
- temps de simulation = 3 ns
- $T_{\text{simulation}} = 298 \text{ K}$
- boîte cubique + pbc

^aM. Souaille *et al.* MDVRY; *Molecular Dynamics Program Developed at the University of Evry* (2006)

Potentiels testés

TAB.: Résumé des potentiels testés

Potentiel	Polarisation	Modèle d'eau	Abbréviation
Exponentiel	oui	TIP3P/P	Exp
Exponentiel	non	TIP3P	Exp _{np}
Buckingham-6	oui	TIP3P/P	Buck-6
Buckingham-6	non	TIP3P	Buck-6 _{np}
Tosi-Fumi	oui	TIP3P/P	TF
Tosi-Fumi	non	TIP3P	TF _{np}
Kitaygorodsky	oui	Kitaygorodsky	Kit
Kitaygorodsky	oui	TIP3P/P	Kit-TIP3P/P

- 1 Méthode
 - Potentiels modèles
 - Paramétrisation
 - Dynamique moléculaire
- 2 Résultats
 - Modèles
 - Effet de la polarisation
 - Validation du potentiel choisi
- 3 Propriétés d'hydratation
 - Propriétés structurales
 - Propriétés dynamiques
- 4 Conclusions et Perspectives

Comparaison potentiels

TAB.: Comparaison des résultats à 298 K

	$r^{(1)}$	CN1	$r^{(2)}$	CN2
Exp	2.59	8.77	4.85	22.40
Buck-6	2.52	9.02	4.65	18.80
TF	2.65	10.2	4.75	24.10
Kit	2.55	8.76	4.83	21.40
Kit-TIP3P/P	2.56	8.92	4.78	19.60
Allen <i>et al.</i> ^a	2.54	9.20	-	-
Näslund <i>et al.</i> ^b	2.56	6+3	4.63	18.00
Clavaguéra <i>et al.</i> ^c	2.56	8.90	4.68	15.90
Ikeda <i>et al.</i> ^d	2.52	8.50	-	-

^aEXAFS (milieu : 0.25 M HCl), *Inorg. Chem.* **39**, 595 (2000)

^bEXAFS, LAXS, (milieu : $\text{La}(\text{ClO}_4)_3$, H_2O) *Inorg. Chem.* **39**, 4006 (2000)

^cMD on $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, *J. Phys. Chem. B* **109**, 7614 (2005)

^dCPMD on $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, 3Cl^- , *J. Chem. Phys.* **122**, 244507 (2005)

Effet de la polarisation

TAB.: Comparaison des résultats à 298 K

	$r^{(1)}$	CN1	$r^{(2)}$	CN2
Exp	2.59	8.77	4.85	22.4
Buck-6	2.52	9.02	4.65	18.8
TF	2.65	10.2	4.75	24.1
Exp _{np}	2.46	9.02	4.60	18.1
Buck-6 _{np}	2.56	10.0	4.70	20.4
TF _{np}	2.62	12.0	4.75	26.3
littérature	2.52 - 2.56	8.5 - 9.2	4.63 - 4.68	16 - 18

Effet de la polarisation

- Potentiels paramétrés à partir de calculs *ab initio* :

$$V_{ij}^{Exp}(r_{ij}) = A_{ij}^{Exp} \exp(-B_{ij}^{Exp} r_{ij})$$

$$V_{ij}^{Buck}(r_{ij}) = A_{ij}^{Buck} \exp(-B_{ij}^{Buck} r_{ij}) - \frac{C_{6,ij}^{Buck}}{r_{ij}^6}$$

$$V_{ij}^{TF}(r_{ij}) = A_{ij}^{TF} \exp(-B_{ij}^{TF} r_{ij}) - \frac{C_{6,ij}^{TF}}{r_{ij}^6} - \frac{C_{8,ij}^{TF}}{r_{ij}^8} - \frac{C_{10,ij}^{TF}}{r_{ij}^{10}}$$

– Termes répulsifs

– Termes attractifs

Effet de la polarisation

TAB.: Comparaison des résultats à 298 K

	$r^{(1)}$	CN1	$r^{(2)}$	CN2
Exp	2.59	8.77	4.85	22.4
Buck-6	2.52	9.02	4.65	18.8
TF	2.65	10.2	4.75	24.1
Exp _{np}	2.46	9.02	4.60	18.1
Buck-6 _{np}	2.56	10.0	4.70	20.4
TF _{np}	2.62	12.0	4.75	26.3
littérature	2.52 - 2.56	8.5 - 9.2	4.63 - 4.68	16 - 18

⇒ Potentiel Buck-6 choisi pour décrire les interactions La-O pour les simulations de dynamique moléculaire.

⇒ Polarisation essentielle pour une bonne description de l'hydratation de La³⁺.

Effet de la polarisation

Polarisation

- Dynamique de type Car-Parinello pour les dipôles

⇒ Approche Velocity-Verlet-Based Multiple Time Scale (MTS)

TAB.: Comparaison des temps CPU (processeur : 2.4 GHz AMD Opteron)

Méthode	$t_{simulation}$	t_{CPU}
VERLET	500 ps	6h 30'
MTS	500 ps	0h 30'

⇒ Division du temps CPU par 13.

Validation du potentiel

$$E_{ab\ initio} = E_{coul} + E_{pol} + E_{LJ} + E_{La-O}$$

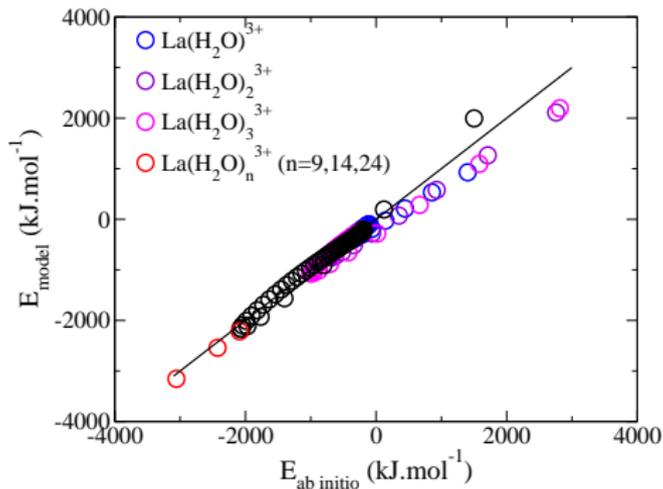


FIG.: Comparaison entre les énergies *ab initio* et celles du modèle.

- 1 Méthode
 - Potentiels modèles
 - Paramétrisation
 - Dynamique moléculaire
- 2 Résultats
 - Modèles
 - Effet de la polarisation
 - Validation du potentiel choisi
- 3 Propriétés d'hydratation**
 - Propriétés structurales**
 - Propriétés dynamiques**
- 4 Conclusions et Perspectives

Résultats structuraux

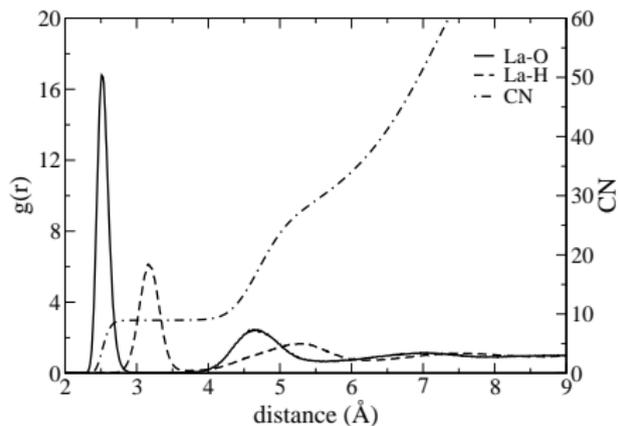


FIG.: Fonctions de distribution radiale La-O et La-H pour le système $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$.

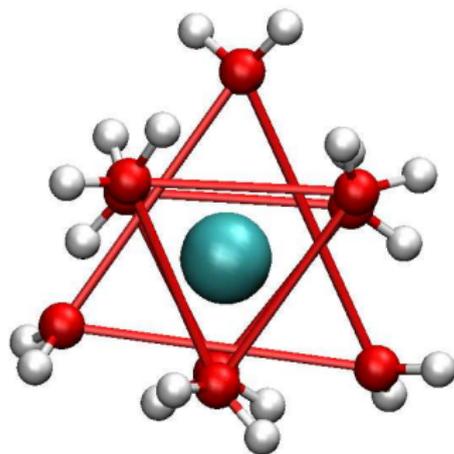


FIG.: Snapshot de la 1^{ère} sphère de coordination : $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$ en symétrie D_{3h} (6+3)

EXAFS

Reconstruction des spectres EXAFS de La^{3+} dans l'eau^a avec GNXAS^b.

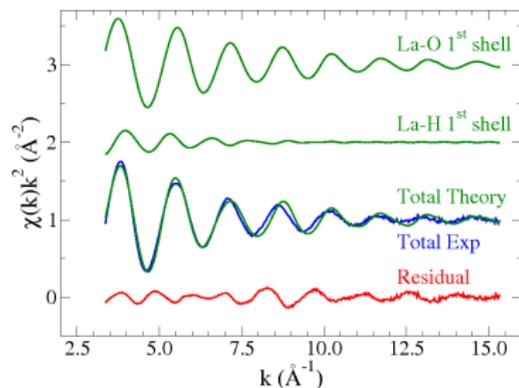


FIG.: Signaux EXAFS obtenus à partir des simulations de $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_{216}^{3+}$.

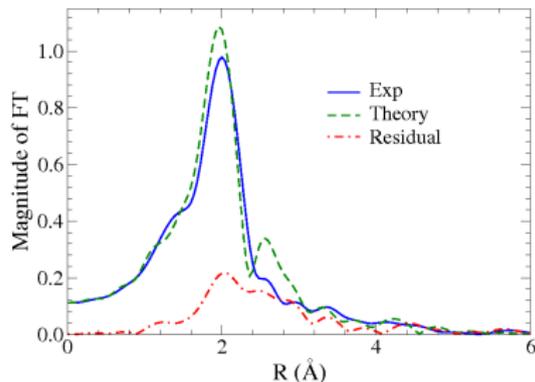


FIG.: Transformées de Fourier obtenues à partir des signaux EXAFS (ci-contre).

^a Paola D'Angelo (Dipartimento di Chimica, Università di Roma "La Sapienza")

^b Filippini *et al.* *Phys. Rev. B* **52**, 15122 (1995)

Echange de molécules d'eau

Observation d'échanges de molécules d'eau entre la 1^{ère} et la 2^{ème} sphère de coordination

TAB.: Temps moyen de résidence d'une molécule d'eau en 1^{ère} sphère de coordination

	MRT (ps)
Notre étude	1080
Clavaguéra <i>et al.</i>	980
Ln^{3+} <i>légers</i>	2000 - 2500 ^a
Ln^{3+} <i>lourds</i>	830 - 2000 ^a

^aValeurs de la littérature (¹⁷O RMN)

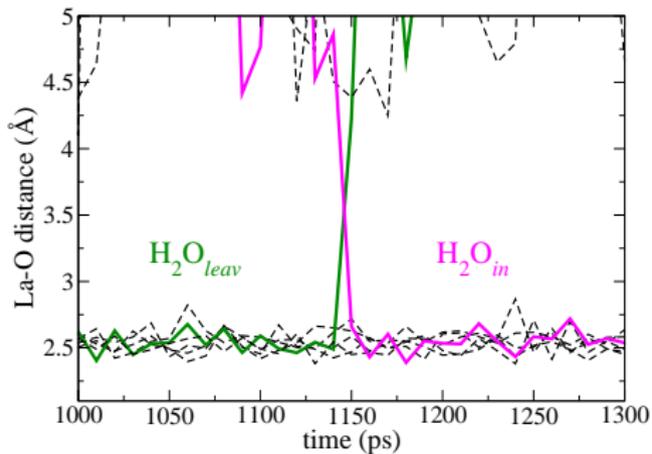
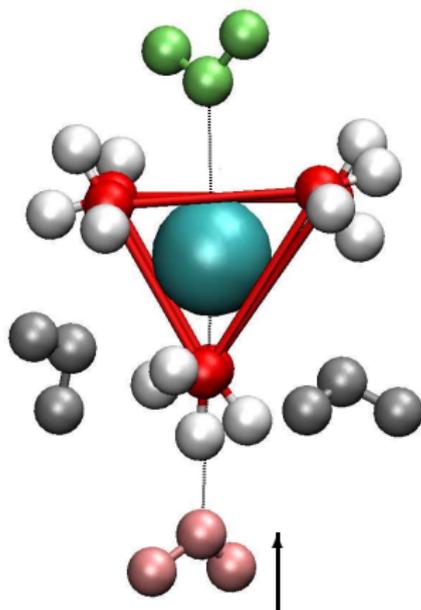
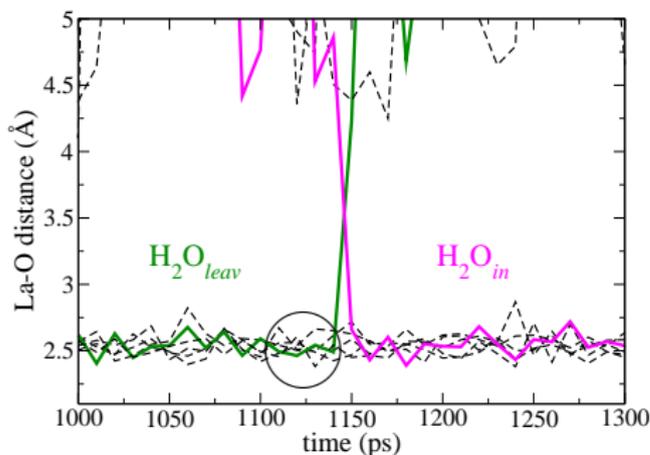


FIG.: Evolution de la distance La-O.

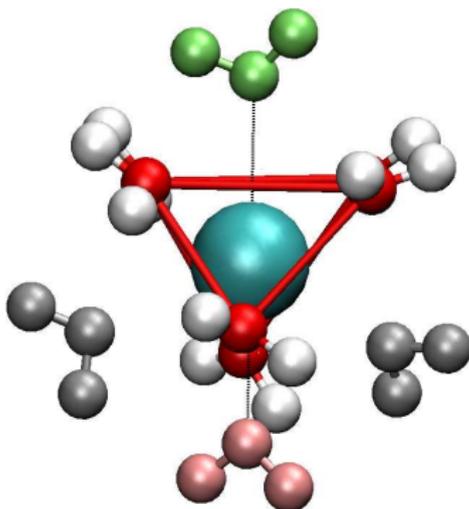
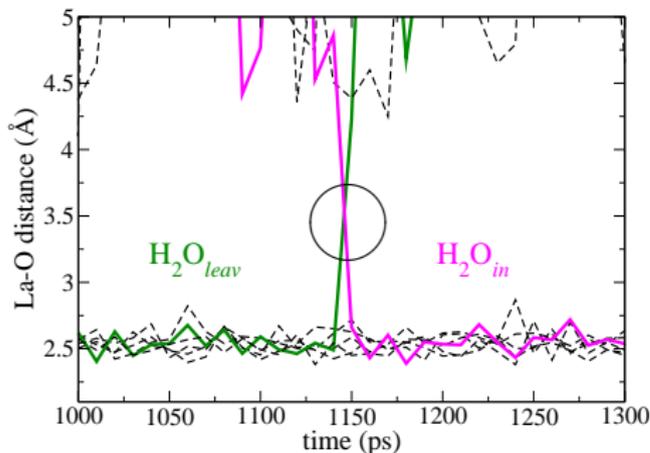
Echange de molécules d'eau

Observation d'échanges de molécules d'eau entre la 1^{ère} et la 2^{ème} sphère de coordination



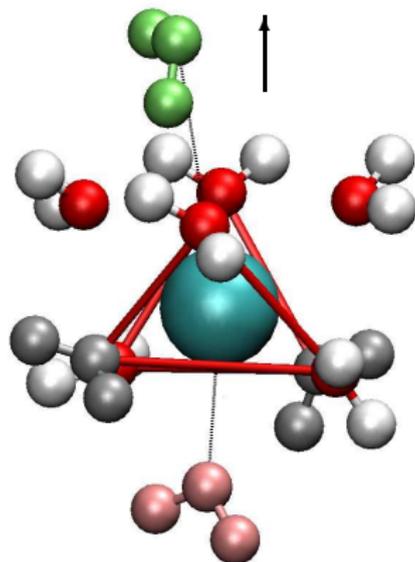
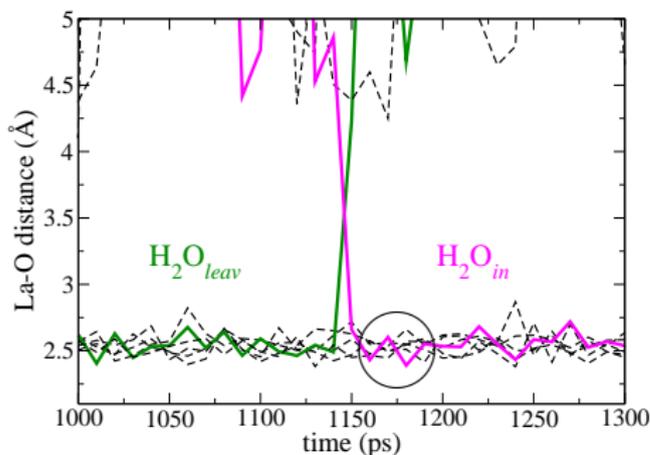
Echange de molécules d'eau

Observation d'échanges de molécules d'eau entre la 1^{ère} et la 2^{ème} sphère de coordination



Echange de molécules d'eau

Observation d'échanges de molécules d'eau entre la 1^{ère} et la 2^{ème} sphère de coordination



- 1 Méthode
 - Potentiels modèles
 - Paramétrisation
 - Dynamique moléculaire
- 2 Résultats
 - Modèles
 - Effet de la polarisation
 - Validation du potentiel choisi
- 3 Propriétés d'hydratation
 - Propriétés structurales
 - Propriétés dynamiques
- 4 Conclusions et Perspectives

Conclusions

- Définition de plusieurs potentiels d'interaction La-O
- Interaction La-O décrite par un potentiel simple, le potentiel de Buckingham-6 :

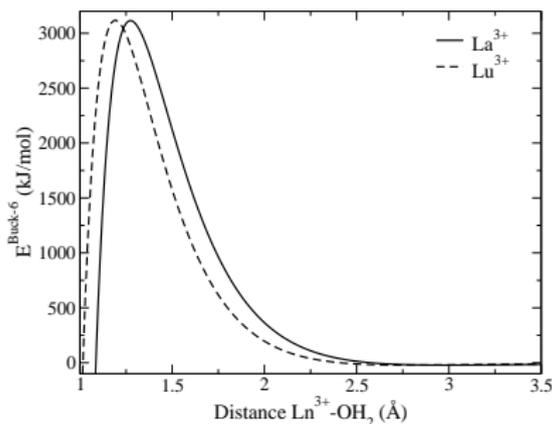
$$V_{ij}^{Buck}(r_{ij}) = A_{ij}^{Buck} \exp(-B_{ij}^{Buck} r_{ij}) - \frac{C_{6,ij}^{Buck}}{r_{ij}^6} \quad (5)$$

- Polarisation essentielle pour une bonne description des interaction $\text{La}^{3+} - \text{OH}_2$
- Accès aux propriétés structurales et dynamiques cohérentes avec la littérature

Etude en cours : Etude de la série des lanthanides

- Extrapolation du potentiel pour $\text{Ln}^{3+} = \text{La}^{3+} - \text{Lu}^{3+}$
- Potentiel de Buckingham-6 :

$$V_{ij}^{\text{Buck}}(r_{ij}) = A_{ij}^{\text{Buck}} \exp(-B_{ij}^{\text{Buck}} r_{ij}) - \frac{C_{6,ij}^{\text{Buck}}}{r_{ij}^6} \quad (6)$$



TAB.: Energies totales calculées *ab initio* et à partir des potentiels modèles pour les clusters $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$ et $\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}$. Les énergies sont données en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

	E_{tot}^{MP2}	E_{tot}^{model}	ΔE_{tot} (%)
$\text{La}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$	-2086.97	-2215.15	5.8
$\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}$	-2304.59	-2393.79	3.7

FIG.: Potentiels d'interaction Ln-O

Etude en cours : Etude de la série des lanthanides

- Extrapolation du potentiel pour $\text{Ln}^{3+} = \text{La}^{3+} - \text{Lu}^{3+}$

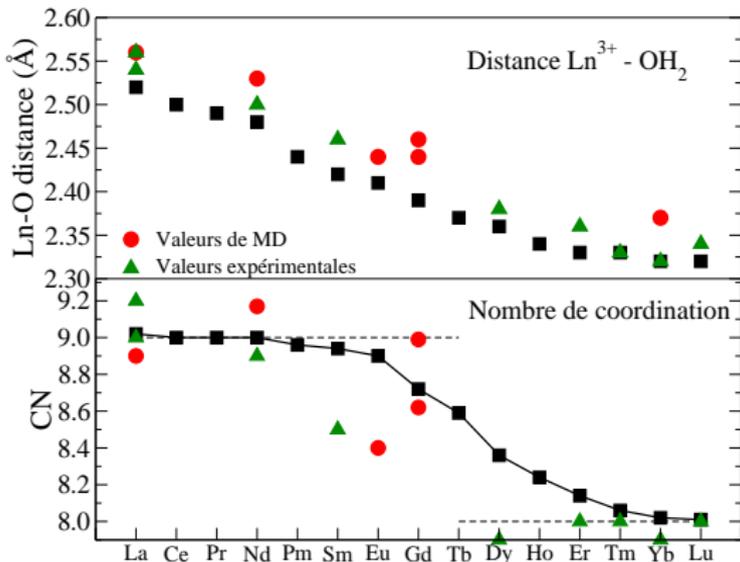


FIG.: Evolution de la distance Ln-O (haut) et du nombre de coordination en 1^{ère} sphère (bas).

Perspectives : La^{3+} en milieu basique

3 OH^- en 1^{ère} sphère

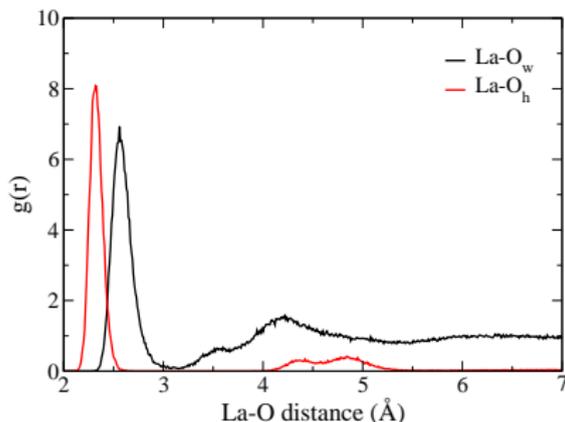


FIG.: Fonctions de distribution radiale de $\text{La-O}_{\text{water}}$ et $\text{La-O}_{\text{hydroxide}}$ pour le système $\text{La}(\text{OH})_9(\text{H}_2\text{O})_{207}^{6-}, 6\text{Na}^+$

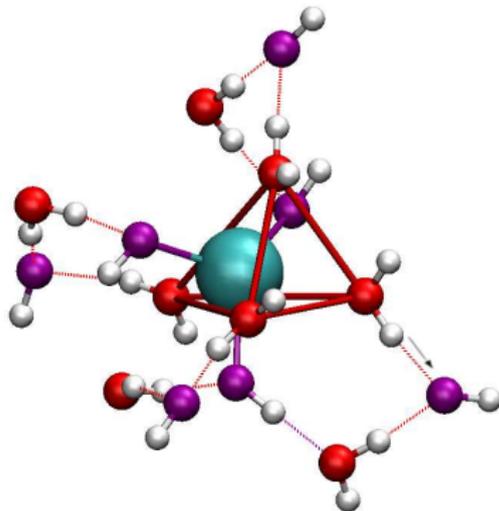


FIG.: Snapshot de la 1^{ère} sphère de coordination

Perspectives : La^{3+} en milieu basique

4 OH^- en 1^{ère} sphère

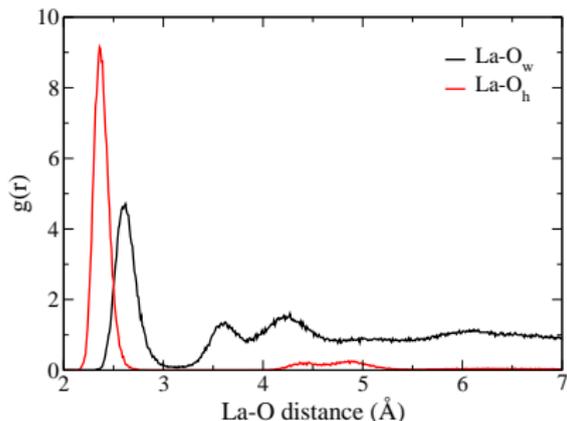


FIG.: Fonctions de distribution radiale de $\text{La-O}_{\text{water}}$ et $\text{La-O}_{\text{hydroxide}}$ pour le système $\text{La}(\text{OH})_9(\text{H}_2\text{O})_{207}^{6-}, 6\text{Na}^+$

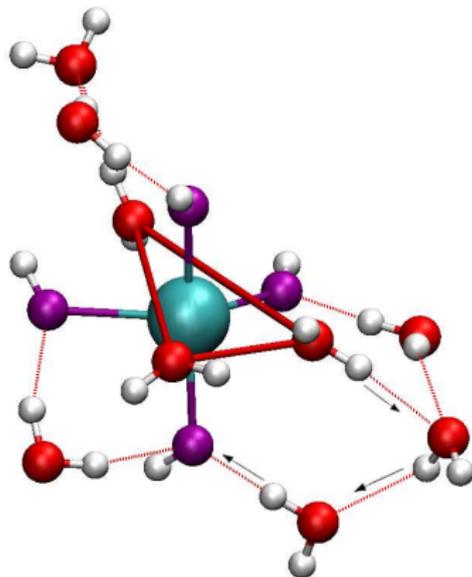


FIG.: Snapshot de la 1^{ère} sphère de coordination

Perspectives : CPMD de La^{3+} dans l'eau

Car-Parinello Molecular Dynamics (CPMD)^a : Dynamique moléculaire *ab initio*

DFT :

- Fonctionnelle BLYP
- Pseudopotentiel de La^{3+} obtenu par R. Vuilleumier (Université Paris 6)

Systèmes étudiés :

- $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_{64}^{3+}$ à 300 K

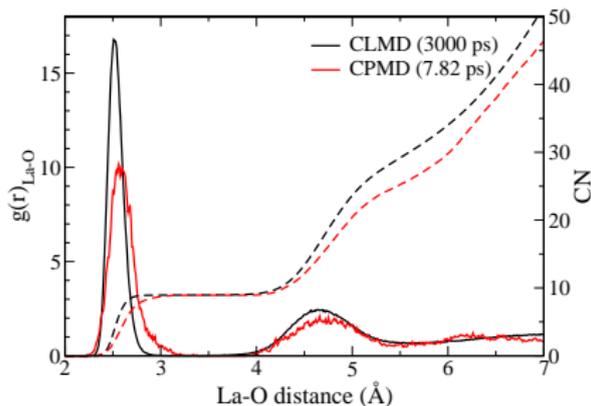


FIG.: Fonctions de distribution radiale La-O pour $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_{216}^{3+}$ (CLMD) et $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_{64}^{3+}$ (CPMD).

^aCar R., Parrinello, M. *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2471 (1985)

Remerciements

- Direction de la thèse
 - Thierry Cartailier
- Co-direction
 - Pierre Vitorge
 - Riccardo Spezia
- Financement de la thèse
 - Ecole doctorale Rayonnement et Environnement (Université Paris Sud)
- Ecriture du code de CLMD
 - Marc Souaille

Merci à Marie-Pierre Gaigeot d'avoir initié l'écriture du code et pour ses conseils.

Merci de votre attention !

Vous pouvez poser vos questions...

et faire connaître vos remarques...